ÜBER DIE EINWIRKUNG

VON

ORTHO- UND PARAXYLYLENBROMID

AUF

NATRIUMPHENYLHYDRAZIN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

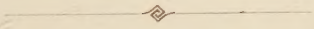
DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

JOHANNES LÜTTKE

AUS BERLIN.



LEIPZIG, 1892.

GUSTAV FOCK.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0110

Einleitung.

Das von A. Michaelis[1]) zuerst dargestellte Natriumphenylhydrazin ist ein, bei einiger Übung und Erfahrung verhältnismässig leicht zugänglicher Körper, der sich seiner ausserordentlichen Reaktionsfähigkeit wegen zu den verschiedensten Synthesen eignet.

Nachdem bereits früher von A. Michaelis[2]) die Einwirkung der Alkylbromide auf Natriumphenylhydrazin studiert worden ist — es entstehen in glatter Reaktion die sekundären symmetrischen Phenylhydrazine — unternahm es Burchardt[3]), eine von A. Michaelis dargestellte Verbindung weiter zu untersuchen, die sich bei der Einwirkung von Äthylenbromid auf Natriumphenylhydrazin bildet. Es entsteht nämlich Äthylendiphenylhydrazin, dessen Zusammensetzung durch die Formel

$$\begin{matrix} CH_2 \cdot NC_6H_5NH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot NC_6H_5NH_2 \end{matrix}$$

ausgedrückt wird, eine äusserst reaktionsfähige Base, die zu verschiedenen bemerkenswerten Verbindungen führte.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Michaelis versuchte dann der Verfasser der vorliegenden Arbeit auf ähnliche Weise zu Verbindungen zu gelangen, die sich bei der Einwirkung des Orthoxylylenbromids und des Paraxylylenbromids auf Natriumphenylhydrazin bilden.

[1]) Ber. d. ch. G. 19. 2448.
[2]) Annal. 252. 66.
[3]) Annal. 254. 115.

Über den Erfolg dieser Arbeiten soll in den folgenden Kapiteln berichtet werden.

In zweiter Linie lag die Spekulation vor, von Orthoxylylenphenylhydrazin ausgehend, durch Abspaltung eines Moleküls Phenylhydrazin einen neuen Körper darzustellen mit ringförmiger Schliessung von 4 Atomen, derart dass

$CH_2 \cdot NC_6H_5NH_2$ 1)
$CH \cdot NC_6H_5NH_2$ 2)

unter Abspaltung von $C_6H_5NHNH_2$ übergehen würde in

$CH_2—N,C_6H_5$
$CH_2—NH$

eine Base, die vermutlich interessante Eigenschaften gezeigt haben würde.

Es wurde angenommen, dass nach einer intramolekularen Kondensation (man denke dabei an die Synthese von Methylketol nach E. Fischer) die neue Base entstehen könnte. Leider waren die Ausbeuten an Orthoxylylenphenylhydrazin zu ungünstige und die Darstellung des Körpers mit so grossen Widerwärtigkeiten verknüpft, dass eine sichere Untersuchung nach der angedeuteten Richtung hin misslang.

I. Teil.

Die Darstellung des Ausgangsmaterials.

Natriumphenylhydrazin lässt sich leicht und sicher nach den Angaben von A. Michaelis darstellen.[1])

Dahingegen wurden bei Darstellung der Xylylenbromide einige praktische Erfahrungen gesammelt, die an dieser Stelle mitgeteilt sein sollen.

Orthoxylylenbromid war bisher ein nur schwer zugänglicher Körper, dessen Darstellung mit den allergrössten Widerwärtigkeiten verknüpft ist. Der Körper hat in hohem Grade die Eigenschaft, die Schleimhäute, insbesondere die der Augen heftig anzugreifen; sogar die Epidermis wird von den Dämpfen desselben heftig gereizt.

Nach den Vorschriften von Colsen[2]) und Baeyer und Perkin[3]) lässt man die theoretische Menge Brom in siedendes Orthoxylol eintröpfeln und regelt den Zufluss nach dem Grade der Absorption. Die beim Erkalten erstarrende Masse filtriert man auf der Luftpumpe ab und wäscht mit Äther nach. Nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther erhält man einen reinen krystallisierten Körper, dessen Schmelzpunkt bei 93—94° C. liegt.

Nach mehrfachen Versuchen zur Darstellung des Ortho- und Paraxylylenbromids gelangte ich zu folgendem Verfahren, das sich aufs beste bewährte, sowohl betreffs der Reinheit, wie auch der Ausbeute an Bromiden.

---

[1]) Annal. VI. 104.

[2]) Annal. chem. VI. 104.

[3]) Ber. d. d. chem. G. 16. 208. 1787. 2136.

In einen 400 ccm fassenden langhalsigen Rundkolben füllt man 100 g Xylol und erhitzt dasselbe zu sehr lebhaftem Sieden. Der Stöpsel des Kolbens erhält doppelte Durchbohrung, einmal für einen Tropftrichter, andrerseits für einen Rückflusskühler. Das Rohr des Tropftrichters darf nicht in die Flüssigkeit hineinragen, sondern soll 1—$1^1/_2$ cm über derselben beginnen, damit dampfförmiges Brom sich mit den Dämpfen des siedenden Xylols vermischen und verbinden kann; im andern Falle entsteht reichlich die Monobromverbindung des Xylols. Der Rückflusskühler hat an seinem Ende eine Ableitung für den gebildeten Bromwasserstoff; der über Wasser geleitet werden kann, zwecks Gewinnung von Bromwasserstoffsäure. Man lässt das Brom tropfenweise einfliessen und regelt den Zufluss nach der Heftigkeit der Reaktion. Die entweichenden Gase dürfen nicht gelb gefärbt erscheinen.

Nach beendigtem Zuflusse des Broms lässt man im Kolben erkalten und setzt einen neuen durchbohrten Stopfen auf, der einmal ein Thermometer, ferner einen Glaswinkel trägt. Man destilliert dann entweder im luftverdünnten Raume oder unter Ableitung der Dämpfe, in einen genügend grossen Kolben, worin nachher die Auflösung des Destillates für die Krystallisation aus Alkohol stattfinden kann. Orthoxylylenbromid siedet über 220°, während Paraxylylenbromid von 240 bis gegen 246° siedet.

Nach dem Krystallisieren aus Alkohol (die 2—3 fache Menge des im Kolben zu wiegenden Destillates) erhält man durchaus reine Präparate. Für gewöhnliche Zwecke ist ein Umkrystallisieren nicht einmal nötig, da beide Bromide unzersetzt destilliert werden können, wenn man die Destillation nicht zu langsam ausführt.

Reines Paraxylylenbromid, dessen Darstellung in der Litteratur bisher nicht angegeben ist, schmilzt bei 142° C., es siedet zwischen 240—246°. Farblose Nadeln, in Äther und Alkohol leicht löslich, desgleichen in Benzol und Chloroform, weniger leicht in Petroläther.

II. Teil.

Orthoxylylenphenylhydrazin.

Nach vielfachen vergeblichen Versuchen gelang es, diese Base in allerdings nur sehr geringer Menge, jedoch analysenrein zu fassen. Es geschah dies in folgender Weise:

Aus 7,5 g Natrium und 60 g Phenylhydrazin (frisch destilliert und durchaus trocken) wurde die Natriumverbindung des Phenylhydrazin in der von Michaelis angegebenen Weise dargestellt. Das erkaltete Natriumphenylhydrazin wurde unter trockenem Benzol möglichst fein gerieben und nochmals mit Benzol gewaschen, um sicher alles etwa gebildete Anilin und alles noch vorhandene Phenylhydrazin zu entfernen.

Der grobpulverige Rückstand wurde schnell in einem Kolben mit 100 ccm trocknem Benzol übergossen und sodann 44 g Xylylenbromid (im Exsiccator getrocknet) zugesetzt. Beim Schütteln tritt die Reaktion unter Erwärmen allmählich ein und das Benzol kommt zu lebhaftem Sieden. Es ist nötig, den Verlauf der Reaktion durch Abkühlen einzuschränken. Erst wenn in der Kälte keine Reaktion mehr zu erkennen ist, führt man den Prozess durch Erhitzen auf dem Wasserbade unter Anlegung eines Rückflusskühlers zu Ende.

Man filtriert das ausgeschiedene Bromnatrium ab, entfernt das Benzol durch Destillation. Das zurückbleibende Öl lässt man längere Zeit unter Umrühren stehen; es tritt dann Krystallisation eines Teiles desselben ein und durch Abwaschen mit geringen Mengen Äther

gelingt es, das gebildete Phenylhydrazin zu beseitigen. Bei Filtration hinterbleibt auf dem Filter die gesuchte Base, die mit geringen Mengen Äther weiter gewaschen werden muss. Nach 2—3 maligem Umkrystallisieren aus Petroläther erhielt man sie analysenrein. Der Schmelzpunkt liegt sodann bei 94—95° C.

Die Elementaranalyse des Körpers lieferte folgende Zahlen:

1) 0,3245 g Substanz gaben 0,9010 g CO_2 = 0,2460 g C
sowie 0,2090 g H_2O = 0,0232 g H

2) 0,2590 g Substanz gaben 0,7215 g CO_2 = 0,1967 g C
sowie 0,1620 g H_2O = 0,0180 g H

3) 0,2835 g Substanz gaben 0,7805 g CO_2 = 0,2128 g C
sowie 0,1835 g H_2O = 0,0204 g H

4) 0,1565 g Substanz lieferten 24,9 ccm feuchten Stickstoff von 21° C. = 0,0280 g N

5) 0,1105 g Substanz lieferten 17,2 ccm feuchten Stickstoff von 20° C. = 0,0195 g N

Barometerstand 755 mm.

Berechnet für	Gefunden:		
$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2NC_6H_5NH_2 \\ CH_2NC_6H_5NH_2 \end{matrix}$	I.	II.	III.
C = 75,47 %	75,80 %	75,83 %	75,06 %
H = 6,91 %	7,14 %	6,95 %	7,18 %
N = 17,99 %	17,88 %	17,64 %	—
99,99 %			

Die erhaltene Base, die der Analyse nach als sekundäres Orthoxylylenphenylhydrazin anzusprechen ist, löst sich nicht in Wasser, schmilzt beim Erhitzen unter Wasser und krystallisiert dann in farblosen Flocken vom Fp. 94—95° C. In Alkohol ist die Base sehr leicht löslich, weniger dagegen in Äther, relativ wenig in Petroläther. Benzol ist gleichfalls ein gutes Lösungsmittel.

Beim direkten Erhitzen der Base mit Fehlings Lösung

tritt keine Reduktion ein. Nur wenn man die Base vorher in wenig Säure löst und dann mit Alkali frisch fäüllt, giebt Fehlings Lösung starke Reduktion. Ammoniakalische oder alkalische Silberlösung wird gleichfalls kräftig reduciert.

Mit Goldchlorid giebt das Hydrazin keine Doppelsalze, ebenso wird es durch Platinchlorid nicht gefällt.

In konzentrierter Schwefelsäure gelöst, tritt auf Zusatz einer Spur Salpetersäure braunrote Färbung ein, die schnell weiter in Schwarz übergeht.

Löst man die Base in dünner Salzsäure und fügt etwas konzentrierte Salzsäure hinzu, so scheidet sich salzsaures Salz ab, welches in starker Säure unlöslich ist.

Neben diesem secundären Hydrazin entsteht in der gleichen Reaktion aus Xylylenbromid und Natriumphenylhydrazin eine bereits von Leser[1]) beschriebene Base, deren Isolation dadurch gelang, dass das bei der obigen Trennung verbleibende Öl in starker Salzsäure gelöst wurde. Im Filtrat findet sich dann das salzsaure Salz der Leserschen, einer schwachen Base. Durch Fällen mit Wasser oder durch Verseifen und 1—2 malige Krystallisation aus Äther erhält man sodann den reinen Körper, der bei 172° schmilzt.

Lesers Base besitzt folgende Konstitution:

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_2NHC_6H_5 & 1) \\ CH_2NHC_6H_5 & 2) \end{cases}$$

Sie entsteht beim Behandeln von Anilin mit Xylylenbromid in alkoholischer Lösung. Derselbe Körper muss infolge einer sekundären Reaktion bei der Einwirkung von Natriumphenyhydrazin auf Xylylenbromid entstehen, derart, dass sich zunächst freies Anilin bildet, welches dann mit dem Xylylenbromid weiter in Reaktion tritt.

Dass in der That Lesers Base vorlag ergab sich aus den durchaus gleichen Eigenschaften beider Körper; ins-

[1]) Ber. XVII. 1824.

besondere auffallend ist die prächtige Sublimierbarkeit beider auf verschiedene Weise gewonnenen Präparate.

Ausserdem ergab die Elementaranalyse den bestimmten Beweis für die Identität.

Analyse:

1) 0,2455 g Substanz ergaben 0,7510 g $CO_2 = 0{,}2048$ g C
sowie 0,1680 g $H_2O = 0{,}0180$ g H
2) 0,1840 g Substanz ergaben 0,5590 g $CO_2 = 0{,}1523$ g C
sowie 0,1225 g $H_2O = 0{,}0136$ g H
3) 0,1245 g Substanz lieferten 10,4 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 750 mm = 0,01234 g N
4) 0,1130 g Substanz lieferten 9,9 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 755 mm = 0,0112 g N.

Berechnet für $C_6H_4 \begin{matrix} CH_2NHC_6H_5 \\ CH_2NHC_6H_5 \end{matrix}$		Gefunden:	
		I.	II
$C_{20} = 240 =$	83,33 %	83,47 %	83,86 %
$H_{20} = 20 =$	6,94 %	7,35 %	7,48 %
$N_2 = 28 =$	9,72 %	9,81 %	9,91 %
288	99,99		

Das dergestellte Salz sowie die Base selbst zeigen alle von Leser angegebenen Eigenschaften.

Die Salze des Orthoxylylenphenylhydrazins.

Salzsaures Orthoxylylenphenylhydrazin,

dessen Formel

$$C_6H_4 \begin{matrix} CH_2NC_6H_5NH_2HCl\ 1) \\ CH_2NC_6H_5NH_2HCl\ 2) \end{matrix}$$

erhält man leicht und zweckmässig, wenn man in eine konzentrische alkoholische Lösung der Base, der man das gleiche Volum Äther hinzufügt, starke Salzsäure giesst.

Das salzsaure Salz scheidet sich in krystallinischem Zustande aus und kann nach dem Abfiltrieren im Exsiccator getrocknet werden.

Das Salz ist leicht löslich in Wasser, woraus es durch starke Salzsäure gefällt wird, in kaltem Alkohol ist das Salz schwer löslich, leichter in siedendem. Äther löst das Salz überhaupt nicht.

Beim Erhitzen zersetzt sich salzsaures Orthoxylylenphenylhydrazin etwa bei 190° C.

Die Analyse des Salzes lieferte folgendes Resultat:

Analyse:

0,3120 g Substanz gaben 0,2350 g $AgCl$ entsprechend 0,0580 g Cl

Berechnet für		Gefunden:
$C_6H_4 \begin{matrix} CH_2NC_6H_5NH_2HCl \\ CH_2NC_6H_5NH_2HCl \end{matrix}$		
C_{20}	= 240	
H_{24}	= 24	
N_4	= 56	
Cl_2	= 71 = 18,15 %	18,58 %
	391	

Schwefelsaures Orthoxylylenphenylhydrazin

nach der Formel

$$C_6H_4 \begin{matrix} CH_2NC_6H_5NH_2OH \\ CH_2NC_6H_5NH_2OH \end{matrix} \Big\rangle SO_2 \begin{matrix} 1) \\ 2) \end{matrix}$$

wird in der gleichen Weise dargestellt, wie das salzsaure Salz, nämlich durch Eintröpfeln einiger Tropfen Schwefelsäure in die alkoholisch-ätherische Lösung der Base.

Das Salz fällt in krystallinischen Zustande aus, es löst sich leicht in Wasser, einigermassen in warmem Alkohol, nicht in Äther.

Es schmilzt unter Zersetzung.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Analyse:

Berechnet für			Gefunden:
$C_6H_4 \begin{cases} CH_2NC_6H_5NH_2OH \\ CH_2NC_6H_5NH_2OH \end{cases} SO_2$			
C_{20}	= 240 =		
H_{24}	= 24 =		
N_4	= 56 =		
S	= 32 =	7,69 %	8,12 %
O_4	= 64 =		
	416		

Picrinsaures Orthoxylylenphenylhydrazin entsteht beim Mischen einer konzentrierten alkoholischen Lösung der Base mit einer heissen wässrigen Lösung von Picrinsäure.

Das Salz hat die Formel

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_2NC_6H_5NH_2.OHC_6H_2(NO_2)_3 & 1) \\ CH_2NC_6H_5NH_2.OHC_6N_2(NO_2)_3 & 2) \end{cases}$$

Beim Umkrystallisieren des obigen Niederschlags aus wenig Weingeist oder verdünntem heissen Weingeist kommt das Salz in feinen gelben Nadeln heraus.

Es schmilzt unter Zersetzung bei 184° C.

In warmem Alkohol ist das Salz leicht löslich, unlöslich dagegen in Wasser.

Analyse:

0,0960 g Substanz liefern 17,8 ccm feuchten Stickstoff von 18° C. bei 754 mm Druck = 0,0204 g N.

Berechnet für			Gefunden:
$C_6H_4 \begin{cases} CH_2NC_6H_5NH_2OHC_6H_2(NO_2)_3 \\ CH_2NC_5H_5NH_2OHC_6H_2(NO_2)_3 \end{cases}$			
C_{32}	= 384		
H_{28}	= 28		
N_{10}	= 140 =	20,71 %	21,23 %
O_{14}	= 242		
	676		

Orthoxylylenphenylhydrazin und Säureanhydride.

Acetylxylylenphenylhydrazin

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_2NC_6H_5NHCOCH_3 & 1. \\ CH_2NC_6H_5NHCOCH_3 & 2. \end{cases}$$

Diese Verbindung entsteht leicht beim Vermischen der Base mit Essigsäureanhydrid. Es tritt nach kurzer Zeit durch die beginnende Reaktion starke Erwärmung ein. Nach dem Erkalten scheidet sich das Acetylxylylenphenylhydrazin in Schüppchen aus, die durch Krystallisation aus Eisessig und später aus Alkohol rein erhalten werden. Ausserdem entsteht derselbe Körper in anderer Weise.

Der Vorgang der Reaktion ist dabei wohl wie folgt aufzufassen:

$$C_6H_4 \begin{matrix} CH_2\,Br \\ CH_2\,Br \end{matrix} + \begin{matrix} H\,NC_6H_5NHCOCH_3 \\ H\,NC_6H_5NHCOCH_3 \end{matrix} =$$

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_2NC_6H_5NHCOCH_3 & 1. \\ CH_2NC_6H_5NHCOCH_3 & 2. \end{cases}$$

Kocht man nämlich Xylylenbromid in alkoholischer Lösung mit Acetylphenylhydrazin, so scheidet sich nach dem Erkalten das Acetylderivat des Orthoxylylenphenylhydrazins aus. Es ist hierbei gleichgiltig, welche Mengen der einzelnen Stoffe genommen werden, immer entsteht der gleiche Körper.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

Der Schmelzpunkt liegt bei 236° C.

Ein Xylylenderivat mit einem Acetylrest konnte nicht erhalten werden.

Analyse:

0,1355 g Substanz lieferten 17,1 ccm feuchten Stickstoff bei 21° unter 758 mm Atmosphärendruck = 0,0194 g *N*.

Berechnet für $C_{24}H_{26}N_4O_2$			Gefunden:
C_{24}	= 288 =	71,64 %	
H_{26}	= 26 =	6,46 %	
N_4	= 56 =	13,93 %	14,27 %
O_2	= 32 =	7,97 %	
	402		

Benzoylxylylenphenylhydrazin

nach der Formel

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_2NC_6H_5NHCOC_6H_5 & 1. \\ CH_2NC_6H_5NHCOC_6H_5 & 2. \end{cases}$$

In gleicher Weise wie die Acetylverbindung des Orthoxylylenpheuylhydrazins kann auch die Benzoylverbindung dargestellt werden, einmal durch Behandeln der Base mit Benzoylchlorid, ein andermal durch Kochen von Orthoxylylenbromid mit Benzoylphenylhydrazin.

Letztere Methode lieferte bessere Resultate. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4 \begin{matrix} CH_2\,Br \\ CH_2\,Br \end{matrix} + \begin{matrix} H\,NC_6H_5NHCOC_6H_5 \\ H\,NC_6H_5NHCOC_6H_5 \end{matrix} =$$

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_2NC_6H_5NHCOC_6H_5 & 1) \\ CH_2NC_6H_5NHCOC_6H_5 & 2) \end{cases} + HBr$$

2,66 g Xylylenbromid werden mit 2,15 g Benzoylphenylhydrazin und 20 ccm Alkohol am Rückflusskühler zwei Stunden zum Sieden erhitzt, oder in ein Rohr eingeschlossen und auf 100° erwärmt.

Nach beendeter Reaktion scheidet sich beim Erkalten die gesuchte Verbindung in feinen Blättchen aus, die sofort analysenreine Substanz bilden, sobald man sie einmal mit Äther abwäscht.

Die Verbindung zeigt folgende Eigenschaften:

Farblose Schüppchen, seidenglänzend, leicht in siedendem Alkohol löslich, weniger in kaltem Alkohol; in kaltem Äther sehr wenig, in Wasser unlöslich.

Der Schmelzpunkt liegt bei 264° C.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2389 g Substanz lieferten 10,6 ccm feuchten Stickstoff von 21° und bei 755mm Druck. = 0,01299 g *N*.

	Berechnet für	Gefunden:
$C_6H_4 <$	$CH_2NC_6H_5NHCOC_6H_5$ 1) $CH_2NC_6H_5NHCOC_6H_5$ 2)	
C_{34}	= 448	
H_{30}	= 30	
N_2	= 28 = 5,20 %	5,39 %.
O_2	= 32	
	538	

Orthoxylylenphenylhydrazin und Thionylanilin.

Beim Erwärmen geringer Mengen von Thionylanilin und Orthoxylylenphenylhydrazin scheidet sich in der Kälte ein gelber krystallinischer Körper ab, dessen Untersuchung erfolgte.

Fasst man den neuen Körper als ein Thionylderivat unserer Orthobase auf, so dürfte die Reaktion in folgender Weise verlaufen:

$$2\ C_6H_5N{:}SO + C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2NC_6H_5NH_2\ 1. \\ CH_2NC_6H_5NH_2\ 2. \end{matrix} =$$

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2NC_6H_5N{:}SO\ 1. \\ CH_2NC_6H_5N{:}SO\ 2. \end{matrix} + 2\ C_6H_5NH_2.$$

Die Verbindung schmilzt bei 125° C. Sie ist leicht löslich in siedendem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther.

Die Analyse bestätigte den Verlauf der Reaktion in der angegebenen Weise; es wurden folgende Zahlen erhalten:

Analyse:

0,2957 g Substanz liefern 0,1750 $BaSO_4$ entsprechend 0,0240 g S.

Berechnet für		Gefunden:
$C_6H_4 \begin{cases} CH_2NC_6H_5N:SO \\ CH_2NC_6H_5N:SO \end{cases}$		
C_{20}	= 240	
H_{18}	= 18	
N_4	= 56	
S_2	= 64 = 7,80 %	8,12 %.
O_2	= 32	
	410	

Orthoxylylenphenylhydrazin und Phenylsenföl.

Beim Vermischen einer alkoholischen Lösung des Orthoxylylenphenylhydrazins mit Phenylsenföl entsteht, wie beim Phenylhydrazin, eine entsprechende Verbindung, die als ein Sulfosemicarbazid aufgefasst werden muss.

Das Sulfosemicarbazid des Phenylhydrazins entspricht folgender Formel:

$$C_6H_5NHNH.CSNHC_6H_5.$$

Die Darstellung der entsprechenden Verbindung aus Xylylenphenylhydrazin gelingt am besten durch Erwärmen von 2 Mol. Orthoxylylenphenylhydrazin (1,35 g) mit 1 Mol. (3,18 g) Pheuylsenföl in etwas Weingeist (15 g) gelöst. Beide Amingruppen treten dabei mit dem Phenylsenföl in Reaktion und es entsteht eine Verbindung folgender Konstitution:

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_2NC_6H_5NH.CSNHC_6H_5 & 1. \\ CH_2NC_6H_5NH.CSNHC_6H_5 & 2. \end{cases}$$

Der krystallinisch gewonnene Körper, von gelblicher Farbe, löst sich schwer in Alkohol, in Äther kaum, er schmilzt bei 206° C.

Bei Einwirkung von nur einem Molekül Phenylsenföl auf 1 Molekül des Hydrazins könnte auch ein anderer Körper gebildet werden, dessen Konstitution der folgenden Formel entspräche:

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_2NC_6H_5NH.CSNHC_6H_5 & 1 \\ CH_2NC_6H_5NH_2 & 2 \end{cases}$$

In der That bildet sich, wenn man in diesen Mengen Orthoxylylenphenilhydrazin auf Phenylsenföl in der Kälte längere Zeit einwirken lässt, ein öliger Bodensatz, der mit der Zeit krystallinisch wird, jedoch nicht analysenrein erhalten werden konnte.

Die Analyse des bei 206° schmelzenden Carbazids führte zu folgenden Zahlen:

Analyse:

0,3900 g Substanz gaben bei der Schwefelbestimmung 0,3216 g $BaSO_4$, entsprechend 0,0442 g S.

	Berechnet für	Gefunden:
$C_6H_4 \begin{cases} CH_2NC_6H_5NHCSNHC_6H_5 \\ CH_2NC_6H_5NHCSNHC_6H_5 \end{cases}$		
C_{34}	= 408 =	
H_{22}	= 32 =	
N_6	= 84 =	
S_2	= 64 = 10,88 %	11,27 %
	588	

Orthoxylylenphenylhydrazin und Acetaldehyd.

Es bildet sich eine der Formel

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_2NC_6H_5N:CH.CH_3 & 1 \\ CH_2NC_6H_5N:CH.CH_3 & 2 \end{cases}$$

entsprechende Verbindung, wenn man äquivalute Mengen von Acetaldehyd mit Xylylenphenylhydrazin in ätherischer Lösung am Rückflusskühler auf dem Dampfbade längere Zeit erwärmt.

Das gebildete Hydrazin scheidet sich beim Erkalten

in farblosen Schuppen aus. Nach dem Abwaschen mit wenig Äther erhält man die Verbindung analysenrein. Sie schmilzt bei 91° C.

Das Hydrazin entsteht in folgendem Vorgang:

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2NC_6H_5NH_2\\CH_2NC_6H_5NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}HCOCH_3\\HCOCH_3\end{matrix} =$$

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2NC_6H_5N.CHCH_2 & 1.\\CH_2NC_6H_5N.CHCH_3 & 2.\end{matrix} + 2\ H_2O$$

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol, woraus sie in Nädelchen auskrystallisiert.

Die Analyse führte zu folgenden Werten:

Analyse:

0,1225 g Substanz lieferten 16,4 ccm feuchten Stickstoff von 17° C. bei 752 mm Druck, entsprechend 0,0189 g *N*.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_6H_4\begin{matrix}CH_2NC_6H_5N:CHCH_3\\CH_2NC_6H_5N:CHCH_2\end{matrix}$		
C_{24}	= 288	
H_{24}	= 24	
N_4	= 56 = 15,29 %	15,42 %
	368	

Orthoxylylenphenylhydrazin und Benzaldehyd.

In gleicher Weise wie mit Acetaldehyd bildet das Xylylenphenylhydrazin mit Benzaldehyd ein Hydrazon. Dasselbe entsteht beim blossen Stehen einer alkoholischen Lösung der Base mit Benzaldehyd. Nach dem Abwaschen mit Äther wird die Verbindung rein erhalten.

Dieselbe stellt das Hydrazon des Orthoxylylenphenylhydrazins

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2NC_6H_5N:CHC_6H_5 & 1.\\CH_2NC_6H_5N:CHC_6H_5 & 2.\end{matrix}$$

vor. Der Körper ist unlöslich in Wasser, löslich in warmem Alkohol, schwer löslich in Äther. Er krystallisiert aus Alkohol in gelblichen feinen Nädelchen, die beim Stehen an der Luft rot werden.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

Analyse:

0,1355 g Substanz gaben 14,6 ccm feuchten Stickstoff von 19° C. und bei 760 mm Druck, entsprechend 0,0168 g N.

	Berechnet für	Gefunden:
$C_6H_4 \begin{cases} CH_2NC_6H_5N:CHC_6H_5 \\ C_2HNC_6H_5N:CHC_6H_5 \end{cases}$		
C_{32}	= 384	
H_{26}	= 26	
H_4	= 56 = 12,01 %	12,39 %.
	466	

Nachdem so die Untersuchung der Einwirkung von Orthoxylylenbromid auf Natriumphenylhydrazin zu einigermassen befriedigenden Resultaten geführt hatte, wurde versucht, in analoger Weise Paraxylylenbromid auf Natriumphenylhydrazin einwirken zu lassen.

Leider standen hier erhebliche Schwierigkeiten entgegen: Es gelang nur sehr geringe Mengen eines basischen Körpers, der gegen 180° schmolz, zu erhalten. Bei jedesmaligem Versuche, denselben umzukrystallisieren, bildeten sich ölige Schmieren, die nicht zu reinen krystallisierten Körpern führten.

Diese Versuche sollen gelegentlich wieder aufgenommen werden.

Auch der Versuch, die Acetylverbindungen resp. Benzoylverbindungen aus Acetyl- resp. Benzoylphenylhydrazin und Paraxylylenbromid zu erhalten, misslang. — Es entstand in alkoholischer Lösung Xylylalkohol und bromwasserstoffsaures Phenylhydrazin — in Benzol, resp. Äther trat dagegen eine Reaktion nicht ein.

Druck von Hesse & Becker in Leipzig.